

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-111541  
 (43)Date of publication of application : 12.07.1982

(51)Int.CI.

G03G 9/08  
 // C07F 11/00  
 C07F 15/02  
 C07F 15/06

(21)Application number : 55-186993

(22)Date of filing : 27.12.1980

(71)Applicant : ORIENT KAGAKU KOGYO KK

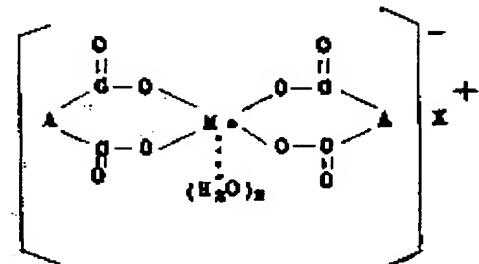
(72)Inventor : ISHIKAWA KAZUHIRO  
 KAWAGISHI YOJI  
 ISHIDA YUKIHIKO  
 OTSUKA MASAHIRO

## (54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the heat stability and compatibility with a resin component by adding a metallic complex of an aromatic dicarboxylic acid forming an acid anhydride or a substitution product of the dicarboxylic acid.

**CONSTITUTION:** To a toner is added a Cr, Co, Fe or other metallic complex of an optionally substituted aromatic dicarboxylic acid forming an acid anhydride. The aromatic dicarboxylic acid includes phthalic acid, 4W9C alkylphthalic acid, phthalic acid tetrahalide, 2,3-naphthalenedicarboxylic acid, 4W9C alkyl-2,3-naphthalenedicarboxylic acid, 5,6,7,8-tetrahydro-2,3-naphthalenedicarboxylic acid and acid anhydrides thereof. It is estimated that the metallic complex is represented by the formula (where A is the aromatic residue of dicarboxylic acid, Me is a metal, and X is a counter ion).



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭57-111541

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/08  
// C 07 F 11/00  
15/02  
15/06

識別記号

府内整理番号  
6715-2H  
7311-4H  
7311-4H  
7311-4H

⑬ 公開 昭和57年(1982)7月12日  
発明の数 1  
審査請求 有

(全 6 頁)

## ⑭ 静電荷像現像用トナー

⑮ 特願 昭55-186993  
⑯ 出願 昭55(1980)12月27日  
⑰ 発明者 石川和宥  
奈良県北葛城郡広陵町寺戸329番地  
⑱ 発明者 川岸洋司  
八幡市八幡三本橋18-160

⑲ 発明者 石田幸彦

寝屋川市点野3-31-18

⑳ 発明者 大塚政洋  
大阪市東成区大今里南6-16-15

㉑ 出願人 オリエンタル化学工業株式会社  
大阪市旭区新森1丁目7番14号

㉒ 代理人 弁理士 伊藤隆宣

## 第 細 書

## 1. 発明の名称

静電荷像現像用トナー

## 2. 特許請求の範囲

- 般無水物を形成するような芳香族ダイカルボン酸または環換基で置換された芳香族ダイカルボン酸の金剛結体を含有することを特徴とする、静電荷像現像用トナー。
- 芳香族ダイカルボン酸または環換基で置換された芳香族ダイカルボン酸の金剛結体の含有量が、樹脂100重量部に対して0.5~5重量部である、特許請求の範囲オ1項記載の静電荷像現像用トナー。
- 金剛結体が、Oz結体、Oo結体またはZo結体である、特許請求の範囲オ1項記載の静電荷像現像用トナー。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真、静電記録及び静電印刷等における静電荷像を現像するための新規なトナーに関するもの。

元来、静電荷像を可視化する方式には、大別して、該トナーを感光绝缘性液体に分散させた溶液剤を用いる液体現像方式、及びカスケード法、毛筆刷法、電気ブラシ法、パウダータウド法などの、天然または合成樹脂に着色剤を分散させた樹脂トナー單独または該樹脂トナーと固体キャリヤーと混合して用いる乾式現像方式がある。而して、これらの現像法に用いられる現像用トナーは、現像される静電荷像の極性に応じて正または負の電荷が保有せしめられる。

トナーに電荷を保持せしめるためには、トナーの成分である樹脂の導電率電性を利用することも出来るが、この方法ではトナーの導電性が小さいので、电流によつて現られる電荷はカブリ易く、不鮮明なものとなる。そこで、所望の導電性をトナーに付与するために、導電性を付与する染料、油剤、更には導電剤(トリフォルム酸)なるものを添加することが行われており、今日、当該技術分野で実用されている

特開昭57-111541(2)

性能が失われてしまうという欠点が存する。

従来の染料、顔料の荷電制御剤の有する、いま一つの本質的欠陥は、有色物質であるために、特定の色相を有するトナー用には緑色又は実質的に緑色と見做し得る程度に淡色の荷電制御剤が必製であるという条件に違背する点にある。最近に至つて、この条件を満すものとして、特開昭53-127726号公報にサリチル酸またはアルキルサリチル酸の金属錯体が開示されているが、該物質は熱安定性が低いため、トナーの樹脂成分に均一に溶解、分散させるための高温下において、熔解損耗が充分出来ない。

本発明者は、熱安定性が良く、樹脂成分との相溶性が良好で、而も実質的に緑色と見做し得る物質で、トナーに負荷電を与えることが出来る化合物について検索研究した結果、酸無水物を形成するような芳香族ダイカルボン酸または環状基で置換された芳香族ダイカルボン酸の金属錯体、約言すれば、酸無水物を形成するような、置換基があつても良い芳香族ダイカルボン

ものとしては、トナーに正荷電を付与する場合には特公昭41-2427号公報等に示されているニグロシン系等の油溶性染料があり、トナーに負荷電を付与する場合には特公昭45-26478号公報等に示されている如き含金属錯体染料がある。

しかしながら、これらの荷電制御剤としての染料、顔料は構造が複雑で安定性に乏しく、例えば、熱被的率温および衝撃、温度条件の変化、酸性的衝撃および光照射等により分解または変性したり、その他熔融線内中において約150°Cで分解するなど、荷電制御剤が失れ易い。また染料、顔料の多くは、トナーの樹脂成分に対する相溶性が小さいため、トナー中に均一に分散せしめることが困難であり、付与される荷電が不均一になり易く、その結果、現像によって得られる現像にカブリを発生し不鮮明なものとなる。更に、使用初期には良好な現像特性を示しても、複写の回数が多くなるにつれて、染料、顔料が分解又は変質して、トナーの本来の

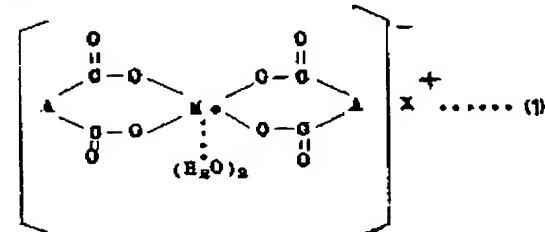
固の金属錯化合物が、従来の含金属錯体染料の荷電制御性能を損うことなく、樹脂成分と熔融線内が充分出来る程度に熱安定性が良好で、荷電制御剤としてトナーに用いられたときは、均一な帶電性粒子が得られ、耐久性の秀れたトナーを作り得ることを見出し、以て本発明を完成したのである。

本発明における、酸無水物を形成するようないくつかの置換基があつても良い芳香族ダイカルボン酸を例示すると、フタル酸、アルキル(0<sub>4</sub>~0<sub>9</sub>)フタル酸、テトラハロゲン化フタル酸、2,3-ナフタレンダイカルボン酸、アルキル(0<sub>4</sub>~0<sub>9</sub>)<sub>1-2,3-</sub>ナフタレンダイカルボン酸、5,6,7,8-テトラハイドロ-2,3-ナフタレンダイカルボン酸、5,6,7,8-テトラハロゲン化-2,3-ナフタレンダイカルボン酸、1,2-ナフタレンダイカルボン酸、アルキル(0<sub>4</sub>~0<sub>9</sub>)<sub>1-1,2-</sub>ナフタレンダイカルボン酸、ナフタール酸、アルキル(0<sub>4</sub>~0<sub>9</sub>)<sub>1-4,5-</sub>グハロゲン化ナフ

タール酸、及びこれらの酸無水物があげられる。

本発明における金属錯体は、公知の方法によつて合成することが出来る。即ち、その概略を説明すると、ダイカルボン酸を水に分散、或は、メタノール、エタノールまたはエチルセロソルブ等に溶解し、金属付与剤をモル比で2:1になるよう混合する。次いで加温し、アミン整列を加えて、且を調節し、更に100°C近くに数時間保つたのち、ストライーの場合は、そのまま戻し、反応混合物が溶液の場合は、盐酸を含む水で稀釈して沈澱せしめ、戻す。

上述の如くして得られた生成物は、次の一般式



特開昭57-111541(3)

(式中、 $\text{A}$ は、ダイカルボン酸の置換基があつても良い芳香族残基を示し、 $\text{B}$ は、 $\text{Or}$ 、 $\text{O}$ または $\text{R}$ を示し、 $\text{X}$ は、対イオンを示す。)で表わされるものと推定される。

この場合における対イオンは、生成物の後処理の条件によって選択することが出来る。例えば、 $\text{pH}$ を4以下となし、 $\text{pH}$ が6～7位になるまで洗浄すれば、対イオンは水素イオンであり、アルカリで $\text{pH}$ を9～10程度にすれば、アルカリ金属イオンとなり、更に各種アミンの塩酸塩で処理するならば、各種のアンモニウム塩が得られる。金属付与剤としては $\text{Gr}$ 化合物、 $\text{Co}$ 化合物または $\text{R}$ 化合物を用いることができ、これらの錯体は同様な物理的性質を持つが、 $\text{R}$ 錯体は他に比してやや着色していた。ダイカルボン酸はトナー用樹脂への相溶性を考慮して各種のものが使用出来るが、混合して用いることもでき、その場合は、対称および非対称錯体の混合物となり、複雑な性質を持たせることができる。

重合体、ステレン-イソブレン共重合体、ステレン-アクリロニドリル-イソテン共重合体などのステレン系共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、シリコーン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロ丹ン、硬性ロ丹ン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等が挙げられ、これらの一種又は数種を混合して用いられる。また着色剤としては公知の多数の染料、顔料を用いることが出来るが、カラーコピー用トナーとして特に秀れているものとして、ベンジングイエロー、キナクリドン、紫フタロシアニンブルー等があげられる。

本発明の実験によれば、トナー製造にあたって、錯化合物の熱安定性を利用して従来より高温で樹脂との熔融混練を行う場合は、着色剤の耐熱性を考慮して、まず錯化合物と充分混練を

本発明トナーは、上記含金具錯化合物の他に、公知のトナー用樹脂および着色剤を添加して成るが、該添加樹脂を例示すれば、ポリスチレン、ポリ-2-タロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのステレン及びその置換体の単重合体、ステレン- $\alpha$ -タロルスチレン共重合体、ステレン-プロピレン共重合体、ステレン-ビニルトルエン共重合体、ステレン-ビニルナフタリン共重合体、ステレン-アクリル酸メチル共重合体、ステレン-アクリル酸エチル共重合体、ステレン-アクリル酸オクチル共重合体、ステレン-メタアクリル酸メチル共重合体、ステレン-メタアクリル酸エチル共重合体、ステレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、ステレンのタロルメタアクリル酸メチル共重合体、ステレン-アクリロエトリル共重合体、ステレン-ビニルメチルエーテル共重合体、ステレン-ビニルエチルメチル共重合体、ステレン-ビニルメチルケトン共重合体、ステレン-ブタジエン共

行つてから温度を下げ、次いで着色剤を溶解、分散せしめるか、或いは、用いる樹脂と錯化合物との高濃度粗溶液を作り、その粉末をプレミックスに配合し使用すれば、トナー製造時の熔融混練温度を下げることができ、かつ均質で色調の鮮明なトナーを得ることができます。

本発明トナーについて、市販の BONITRON E-81 (オリエント化学工業社製、3.5-ジターシヤリブチルサリチル酸の $\text{Gr}$ 錯化合物)を含有したトナーと比較したところ、樹脂との相溶性が向上した結果、極めて卓絶した耐久性を有することが実験された。

即ち、内容積2/1程度のポールミルボットに前記従来品及び各種本発明品を各別に入れ、毎分50回転速度のスピードでボットを回転させ、時間を過つてトリボ電荷量、T-D特性を測定し、各種製品の耐久性を試験したところ、従来品に比して、本発明品は、何れも、トリボ電荷量及びT-D特性が非常に安定して、機械的振撻に対して強い抵抗性を示し、約言すれば、

耐久性の非常に良好な現像剤であることが実証され、本発明により、各種の樹脂を用いて耐久性の秀れたトナーを作り得ることが明らかとなつた。加うるに、本発明トナーの主要構成たる金属錯体は、無色または美質的に無色と見做しえるものである点においても顯著な効果を有することは、云うまでもない。

ちなみに、トナー成分中に添加される一般式(1)の金属錯体の量は、樹脂100重量部に対し、一般には0.1～1.0重量部で用いるが、好ましくは、0.5～5重量部である。

本発明トナーは、キャリヤーと混合されて現像剤を形成するが、キャリヤーとしては公知のものがすべて使用可能であり、例えば、鉄粉の如き磁性を有する粉体、ガラスビーズ及びこれらの表面を樹脂で処理したものなどがある。

以下実例で、本発明の具体例を説明する。なお、実施例中において、重量部を部と略して記載する。

#### 実施例1

1は途中僅か変色したのみで安定であつた(350℃以上安定せず)。之に対して、前記の金属錯体染料 VALIFAST Black #3804 は、約330℃で発火した(外観黒色粉末のため加熱途中的変化は不明であつたが、溶剤に溶かしたところ染料の分解が認められた)。また BONTRON B-B1 は途中ガスが発生し、徐々に変色、約340℃で発火した。

次に、該錯化合物-1を用いて、以下の如くトナーを調製した。

ステレン-ブチルメタクリレート共重合物  
(三洋化成社製、ハイマーBBM73)…100部  
カーボンブラック …… 5部  
(キヤボウト社製、リーガル500R)

錯化合物-1 …… 1部

をポールミルで均一に予備混合し、プレミックスを調製する。次いで熱ロールで脱脂し、冷却後、連続振動ミルで粗粉砕し、ついでジェットミルを用いて微粉砕し、統いて分級して3～15ミクロンの平均粒度を有するトナーを得た。

#### 特開昭57-111541(4)

##### (フタル酸のクロム錯体の合成)

$\text{Ox}_2(\text{SO}_4)_2$  の 4.0 g 水溶液 9.5 g を水 1000 ml に溶解し、これにフタル酸(無水フタル酸を加水分解し、酸で沈殿して得たもの) 66.4 g を加え、分散し、95℃に加温する。次いで苛性ソーダ 2.4 g を水 200 ml に溶かし、60 分で滴下する。滴下後、95～97℃で3時間搅拌する。反応物は、うすい青緑色のスターとなり、pH は 3.2 であった。50℃に冷却後、沪過し、pH が 6～7 位迄水洗し乾燥した。錯体の収量は 68% であった。(以下錯化合物-1 と略称す)。

熱安定性を比較のため、前記錯化合物-1 並びに市販の現像剤鋼剤、例えば金属錯体染料の VALIFAST Black #3804 (オリエンタル化学工業社製、0.I.A タツツアブラフク 65) および BONTRON B-B1 (オリエンタル化学工業社製、3.5-ジタ-シヤリブチルサリチル酸のクロム錯化合物) をホットプレートにのせ加熱し変化を観察した。その結果、錯化合物-

このトナー 5 部と鉄粉キャリヤー 5 部を混合して現像剤を調製した。トナーの初期トリボ電荷量は -1.2.3 mC/g である。本品は、連続複写 50,000 回後においても複写品質の低下はみられなかつた。

#### 実施例2

##### (ナフタール酸のクロム錯体の合成)

ナフタール酸 8.5 g をエチルセロソルブ 300 ml に溶かし、これに醋酸クロム(1 g 原子量として 0.2 当量)と尿素 30 g を加え、110～115℃で 2 時間搅拌する。反応混合物は青緑色がかった透明液となる。これを 30℃に冷却し、5.5% 塩酸 60 ml を含む 1 l の水中にあけると、淡青緑の沈殿が生成する。沈殿物を沪取し、pH が 6～7 になるまで水洗し、乾燥した。錯体の収量は 95% であった(以下、錯化合物-2 と略称す)。該錯化合物-2 の熱安定性は、良好であつた(350℃以上安定せず)。

次に、該錯化合物-2 を用いて、以下の如くトナーを調製した。

エボキシ樹脂	.....	100部
(シユル化学社製、エボン 1004)		
錫フタロシアニン	.....	4 部
錯化合物-2	.....	1 部

の組成物を実施例1と同様に処理して青色トナーを調製した。トナーのトリポ電荷量は-11.2 mC/g であつた。本品は、連続複写50,000枚後においても複写品質の低下はみられなかつた。

#### 実施例3

(テトラクロルフタル酸のクロム錯体の合成)  
水1000mlに苛性ソーダ20gを溶かし、エチレングリコール200mlを加える。次にテトラクロル無水フタル酸145gを加え、95~98℃に加温して溶かす。次いで温度を保ちながら、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ の40%水溶液122.5g<sup>と水200ml</sup>で詰めた浴液を40分で溶下し、更に20分攪拌したところ、灰緑色の沈殿が生じる。次いで、10%苛性ソーダ水溶液を滴下し、pH約3に調整した。苛性ソーダ約13g用いた。更に

#### (フタル酸の鉄錯体の合成)

実施例1の方法で、タロム化剤の代りに塩化水素2mol(6水塩)54gを用いたほかは全く同様に合成して、褐色の錯化合物70gを得た。該錯体の熱安定性は、良好であつた(350℃以上測定せず)。

#### 実施例6

トナーの調製にあたつて、まず、高濃度相溶物を次のように調製した。

ステレン-ブチルメタクリレート共重合物 (三洋化成社製、ハイマー-SB#73)	100部
錯化合物-1	.....

をボールミルで均一に予備混合し、次いでニードラー中に仕込み、180~190℃で4時間攪拌し、冷却後、粉砕した。

次に、上記の如くして得られた高濃度相溶物を用いて、トナーを次のように調製した。

上記高濃度相溶物	.....	11部
ステレン-ブチルメタクリレート共重合物	.....	90部

#### 特開昭57-111541(5)

2時間 振したのち、冷却し約50℃で沪過し、水洗、乾燥した。固体の収量は140gであつた。該錯体の熱安定性は、良好であつた(350℃以上測定せず)。

#### 実施例4

##### (フタル酸のコバルト錯体の合成)

0.012·6 H<sub>2</sub>O 47.6gを水1000mlに溶解し、これにフタル酸6.4gを加え分散し、95℃に加温する。次いで、35%アンモニア水60mlを水200mlに稀めて60分で滴下した。滴下後95~97℃で3時間搅拌すると、うす紫色の生成物が生ずる。これを濾液でpH4に調整すると、ごくうすいバラ色の沈殿となる。濾液まで冷却後沈殿を沪過し、水洗し、乾燥して、淡紫色の錯体60gを得た。加熱中、青紫色に変色したが、これは、配位していた溶剤-水がはずれることによるものと考えられる。何れにしても本錯体の熱安定性は、良好であつた(350℃以上測定せず)。

#### 実施例5

ベンジンイエロー ..... 3部  
をボールミルで均一に予備混合し、次いで熱ロールで比較的低温(140~150℃)で混練し、冷却後、連続振動ミルで粗粉砕し、ついでジエットセルを用いて微粉砕し、続いて分散し、3~15ミクロンの平均粒度を有する黄色トナーを得た。

このトナー5部と鉄粉キャリヤー95部を混合して現像剤を調製した。本トナーの初期トリポ電荷量は-11.7 mC/g であつた。本品は、連続複写50,000枚後においても鮮明な青色の複写ができ、全く複写品質の低下はみられなかつた。

#### 比較例1

次のようにしてトナーを調製した。 ステレン-ブチルメタクリレート共重合物 (三洋化成社製、ハイマー-SB#73)	.....	100部
ベンジンイエロー	.....	3部
錯化合物-1	.....	1部

をポールミルで均一に予備混合し、次いでニードー中に仕込み、180℃で4時間処理し、冷却後、過脱気動ミルで粗粉砕し、ついでジェットミルを用いて3～15ミクロンの平均粒度を有する黄色トナーを得た。このトナー5部と鉄粉キャリヤー95部を混合して現像剤を開製した。本品の初期トリボ電荷量は-9.5 μC/g であつて、複写画像はくすんだ黄色であつた。

#### 比較例2

実施例1において錯化合物-1を含まないトナーを開製し、そのトナーを用いて現像剤を開発し、同様のテストを行つたところ、初期トリボ電荷量は0.5 μC/g であり、初期複写において、すでにかなりの多い、細線再現性の全くない画像であつた。

#### 比較例3

実施例1における錯化合物-1の代わりに含金属錯塩染料VALIEST Black #3804(オリエンタル化学工業社製、0.3.アシッドプラック 63)を用いたトナーで、現像剤を

特開昭57-111541(6)

開製し、同様のテストを行なつたところ、初期複写は実施例1と同じ品質が得られたが、複写枚数50,000枚から品質低下が認められた。

特許出願人 オリエンタル化学工業株式会社  
代理人 千葉士伊藤監宣